

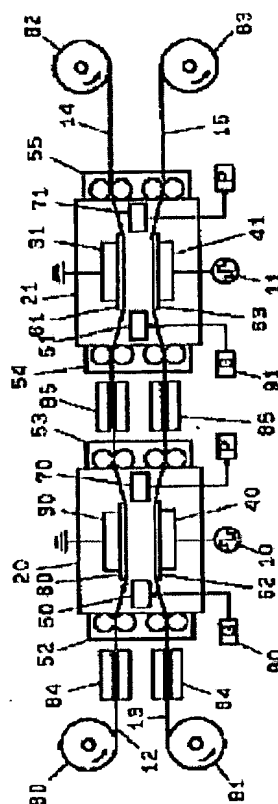
MANUFACTURE OF SURFACE TREATED ARTICLE

Patent number: JP2000212753
Publication date: 2000-08-02
Inventor: BESSHO TOMOYUKI; YUASA MOTOKAZU
Applicant: SEKISUI CHEM CO LTD
Classification:
- international: C23C16/515; C08J7/00; C23C16/505
- european:
Application number: JP19990014428 19990122
Priority number(s):

Abstract of JP2000212753

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of a surface-treated article in which the surface-treated article excellent in adhesivity of a thin film to a substrate can be efficiently under the pressure in the vicinity of the atmospheric pressure without any excessive investment on facilities, and deposited substances by the plasma processing are small in quantity.

SOLUTION: In a manufacturing method of surface treated articles 14, 15, processing gases 90, 91 are introduced at the pressure close to the atmospheric pressure between electrodes 30/40 and 31/41 opposite to each other in which solid dielectric materials 60-63 are installed on at least one set of surfaces opposite to each other, the discharge plasma is generated by applying the pulsed electric field to the electrodes 30/40 and 31/41 opposite to each other, and substrates 12, 13 provided between the electrodes 30/40 and 31/41 opposite to each other are plasma-processed. Two substrates 12, 13 are closely attached to the electrodes 30/40 and 31/41 opposite to each other or the solid dielectric materials 60-63, and the processing gases 90, 91 are continuously introduced between two substrates 12, 13.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-212753

(P2000-212753A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C 16/515		C 2 3 C 16/515	4 F 0 7 3
C 0 8 J 7/00	3 0 6	C 0 8 J 7/00	3 0 6 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/505		C 2 3 C 16/505	
// C 0 8 L 101:00			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-14428

(22) 出願日 平成11年1月22日 (1999.1.22)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

(72) 発明者 別所 知之

大阪市北区中崎西 2-4-12 積水エンジニアリング株式会社内

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内

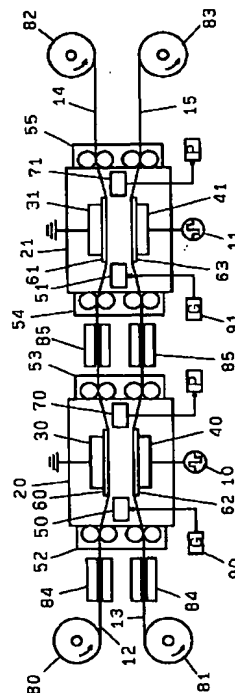
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面処理品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 大気圧近傍の圧力の下で、且つ、過大な設備投資を必要とせず、薄膜と基材との密着性に優れた表面処理品を効率よく製造し、又、プラズマ処理による堆積物が少なくすむ表面処理品の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体 60～63 が設置された対向電極 30/40、31/41 間に処理用ガス 90、91 を導入して、大気圧近傍の圧力となし、対向電極間 30/40、31/41 にパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるとともに、前記対向電極 30/40、31/41 間に設けられた基材 12、13 をプラズマ処理する表面処理品 14、15 の製造方法であって、2 枚の基材 12、13 を、それぞれ対峙された対向電極 30/40、31/41 又は固体誘電体 60～63 に密着させて、2 枚の基材 12、13 の間に処理用ガス 90、91 を連続して導入する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、対向電極間にパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるとともに、前記対向電極間に設けられた基材をプラズマ処理する表面処理品の製造方法であって、2枚の基材を、それぞれ対峙された対向電極又は固体誘電体に密着させて、2枚の基材の間に処理用ガスを連続して導入することを特徴とする表面処理品の製造方法。

【請求項 2】 上記パルス化された電界の電圧立ち上がり時間が $100 \mu s$ 以下、電界強度が $1 \sim 100 kV/cm$ であることを特徴とする請求項 1 記載の表面処理品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は表面処理品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック、金属、紙、繊維などからなる基材は、家庭用、工業用材料として広く利用されているが、その表面に電気特性、光学特性、機械特性などの特定の機能が付与されれば、その用途が更に拡大され、又、大きな付加価値を有するようになる。

【0003】 上記のような基材の表面に特定の機能を付与した薄膜を積層してなる表面処理品を製造する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンビーム法、イオンプレーティング法、減圧下でのグロー放電を利用したプラズマ CVD 法などが知られている。しかし、これらの方法は、いずれも真空系で行われ、真空チャンバー、大型真空ポンプなど大がかりな設備が必要であり、製造には各種の限界がある。

【0004】 長尺基材の表面に薄膜を真空系で形成するには、製造にバッチ方式と連続方式の 2 種類がある。バッチ方式に於いては、薄膜形成が減圧・閉鎖系で行われ、基材を長尺に巻いたロールを真空チャンバーに入れ、この中でロールから基材を巻き出しながら表面に薄膜が成膜される。この方式では、原料の搬入や製品の搬出ごとに、真空の解除と形成を繰り返さなくてはならず、設備の大きさにより、基材ロールの直径、薄膜原料などの容量に限界があるので、生産効率も悪くなる。

【0005】 連続方式に於いては、減圧状態を得るために差動排気方式を用い、大気圧から減圧下へ徐々に排気を行って、薄膜の成膜に必要な真空度を連続的に保持した空間中で薄膜が形成される。この方式は、ロール基材の搬入や原料補充は容易であるが、薄膜形成装置内への空気の流入以上に排気を行って真空度を保持する必要があるため、大容量の真空ポンプが必要となり、設備の巨大化は避けられない。

【0006】 又、一つの基材に複数の機能を付与した

り、より高度な機能を添加する場合は、複数種の薄膜を積層する試みがなされている。しかし、工業的に多層膜を形成する場合は、バッチ方式では、真空の形成—薄膜の成膜—真空の解除のサイクルを、層の種類毎に繰り返さなくてはならないため、極めて非能率的で、現実的でない。又、連続方式では、単層でも大規模な設備が必要であり、多層膜形成のプロセスの導入は困難である。更に、連続方式は、設備投資上、少量多種の対応が困難であり、基材に特定機能を個々に付加する用途への対応などは極めて困難であった。

【0007】 上述のような表面処理品を製造する方法は、種々の提案がなされ、例えば、特開平 2-181701 号公報、特表平 3-518202 号公報には、真空蒸着法に於いて、電子銃の入射角度や蒸着ロールと蒸着源との角度を制御して、基材の表面に積層膜を形成する方法が提案されているが、差動排気方式を用いた連続方式に変わりはなく、実施するには設備投資が過大となり過ぎるので、極めて非能率的であることを承知しながら、バッチ方式を採用せざるを得なかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者らは、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、対向電極間にパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるとともに、前記対向電極間に設けられた基材をプラズマ処理する表面処理品の製造方法を提案している（特願平 10-45393 号明細書）。しかし、上記の方法においては、基材は一方の電極上に設けられており、生産効率が不十分であった。また、基材が設けられていない電極側に、プラズマ処理による堆積物が付着し、その度に電極の清掃を行う必要があった。

【0009】 本発明は上記の課題を解決し、大気圧近傍の圧力の下で、且つ、過大な設備投資を必要とせず、薄膜と基材との密着性に優れた表面処理品を効率よく製造し、又、プラズマ処理による堆積物が少なくすむ表面処理品の製造方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 に記載の表面処理品の製造方法（以下、「本発明」という）は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、対向電極間にパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるとともに、前記対向電極間に設けられた基材をプラズマ処理する表面処理品の製造方法であって、2枚の基材を、それぞれ対峙された対向電極又は固体誘電体に密着させて、2枚の基材の間に処理用ガスを連続して導入するものである。

【0011】 本発明に於いて、大気圧近傍の圧力下とは、 $1.3 \cdot 3 \sim 106.4 kPa$ の圧力下を意味し、圧

力調整が容易で、装置が簡便になる 93. 1~103. 74 kPa の範囲が好ましい。

【0012】大気圧近傍の圧力下では、ヘリウム、ネオン等の特定のガス以外は、安定したプラズマ放電状態が保持されずに、瞬時にアーク放電状態に移行することが知られている。しかし、パルス化された電界を印加すると、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現し、安定して放電プラズマを発生させることができる。

【0013】本発明に於けるパルス化された電界を印加する方法によれば、プラズマ発生空間中に存在する気体の種類を問わず放電プラズマを発生させることが可能である。従来より、放電プラズマを利用する処理は、公知の低圧条件下でも、特定のガス雰囲気下でも、外気から遮断された密閉容器内で行うことが必須であったが、本発明によれば、開放系でも、気体の自由な流失を防ぐ程度の低気密系でも実施でき、且つ、高密度のプラズマ状態を実現できる。

【0014】本発明に於いて、印加する電界の立ち上がり時間が 100 μ s 以下、電界強度が 1~100 kV/cm が好ましい。急峻な立ち上がりを有するパルス電界を印加することにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起するからである。立ち上がりが遅いパルス電界を印加することは、異なる大きさを有するエネルギーを段階的に投入することに相当し、まず低エネルギーで電離する分子、即ち、第一イオン化ポテンシャルの小さい分子の励起が優先的に起こり、次に高いエネルギーが投入された際には既に電離している分子がより高い準位に励起し、プラズマ発生空間中に存在する分子を効率よく電離することは難しい。これに対し、立ち上がり時間が 100 μ s 以下であるパルス電界によれば、空間中に存在する分子に一齐にエネルギーを与えることに相当し、空間中の電離した状態にある分子の絶対数が多くなり、プラズマ密度が高くなることになる。でき、且つ、高密度のプラズマ状態を実現できる。

【0015】本発明に於いて、印加する電界の電界強度が 1 kV/cm 未満であると処理に時間がかかり過ぎ、100 kV/cm を超えるとアーク放電が発生し易くなる。なお、上記電界強度は実効電圧ではなく、電極間に印加された電圧のピークピークの値を電極間距離で除したものを用いる。

【0016】放電プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極の間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間空間である。

【0017】電極としては、例えば、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条

件を満たす電極構造としては、平行平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。電極端部が鋭敏であると、端部でアーク放電が発生する虞があるため、端部はテーパ加工してあることが好ましい。

【0018】固体誘電体としては、電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、且つ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じる。

【0019】固体誘電体としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0020】固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが 0.05~4 mm であることが好ましい。厚過ぎると、放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄過ぎると、電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生する。

【0021】又、固体誘電体は、比誘電率が 2 以上 (25°C 環境下、以下同) であることが好ましい。比誘電率が 2 以上の誘電体の具体例としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化物からなる膜等を挙げることができる。更に、高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が 10 以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は、特に限定されるものではないが、現実の材料では 18, 500 程度のものが知られている。比誘電率が 10 以上の固体誘電体としては、酸化チタン 5~50 重量%、酸化アルミニウム 50~95 重量%で混合された金属酸化物薄膜、又は、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物薄膜からなり、その薄膜の厚みが 10~100 μ m であるものを用いることが好ましい。

【0022】電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1~50 mm であることが好ましい。1 mm 未満では、電極間の距離が小さ過ぎて、各電極上に基材を設けることが難しく、50 mm を超えると、均一なグロー放電プラズマを発生させることが困難となる。

【0023】また、本発明に於いて、複数組隣接されて設けられた対向電極間に、基材を連続して通過させることにより、各組毎に同種又は異種の薄膜が順次連続的に堆積させて、表面処理品を製造することができる。この場合、対向電極が複数組隣接して配置され、該対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置されている装置に於いて行われる。従って、本発明の各小単位の放電プラズマ処理装置は、上記条件を満足すれば、全ての対向電極の固体誘電体の配置が同一である必要はない。

【0024】この場合、各組の対向電極が収納されている領域は、それぞれ独立した小単位の放電プラズマ処理装置を構成し、該装置に処理用ガスが大気圧近傍の圧力となるように供給され、基材は公知の方法により、対向電極間の空間を連続的に走行させられ、順次、次の小単位の放電プラズマ処理装置に導入される。

【0025】図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(A)、(B)はインパルス型、波形(C)は方形波型、波形(D)は変調型の波形である。図1には電圧印加が正負の繰り返しであるものを挙げたが、正又は負のいずれかの極性側に電圧を印加する、いわゆる片波状の波形を用いてもよい。

【0026】本発明に於けるパルス電圧波形は、ここで挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。パルスの立ち上がり時間が $100\mu\text{s}$ を超えると、放電状態がアークに移行し易く不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。又、立ち上がり時間は速い方がよいが、常圧でプラズマが発生する程度の大きさの電界強度を有し、且つ、立ち上がり時間が速い電界を発生させる装置には制約があり、現実的には 40ns 未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは困難である。立ち上がり時間は、 $50\text{ns}\sim 5\mu\text{s}$ がより好ましい。尚、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間を意味する。

【0027】又、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の $100\mu\text{s}$ 以下のタイムスケールであることが好ましい。パルス電界発生技術によっても異なるが、例えば、本発明の実施例で使用した電源装置では、立ち上がり時間と立ち下がり時間が同じ時間に設定できる。

【0028】更に、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。又、パルス電圧の印加に於いて、直流を重ねてもよい。

【0029】このようなパルス電圧の印加に使用される電源としては、例えば、特願平9-186314号に記載のものが使用される。

【0030】上記の方法により得られる放電に於いて、対向電極間の放電電流密度は、 $0.2\sim 300\text{mA}/\text{cm}^2$ となされていることが好ましい。

【0031】本発明に於いて、パルス化された電界は、周波数が $0.5\sim 100\text{kHz}$ 、パルス継続時間が $1\sim 1000\mu\text{s}$ となされているのが好ましい。

【0032】パルス電界の周波数は、 0.5kHz 未満であると、プラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、 100kHz を超えるとアーク放電が発生し易くなる。より好ましくは、 1kHz 以上であり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0033】又、上記パルス電界に於けるパルス継続時間は、 $1\mu\text{s}$ 未満であると放電が不安定なものとなり、 $1000\mu\text{s}$ を超えると、アーク放電に移行し易くなる。より好ましくは、 $3\mu\text{s}\sim 200\mu\text{s}$ である。ここで、一つのパルス継続時間とは、図2中に例を示してあるが、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界に於ける、パルスが連続する時間をいう。図2(a)のような間欠型のパルスでは、パルス継続時間はパルス幅時間と等しいが、図2(b)のような波形のパルスでは、パルス幅時間とは異なり、一連の複数のパルスを含んだ時間をいう。

【0034】更に、放電を安定させるためには、放電時間 1ms 内に、少なくとも $1\mu\text{s}$ 継続するOFF時間を有することが好ましい。上記放電電流密度とは、放電により電極間に流れる電流値を、放電空間に於ける電流の流れ方向と直交する方向の面積で除した値をいい、電極として平行平板型のものを用いた場合には、その対向面積で上記電流値を除した値に相当する。本発明では電極間にパルス電界を形成するため、パルス状の電流が流れるが、この場合にはそのパルス電流の最大値、つまりピーク値を、上記の面積で除した値をいう。

【0035】大気圧近傍の圧力下でのグロー放電では、下記に示すように、放電電流密度がプラズマ密度を反映し、表面処理品の製造を左右する値であることが、本発明者らの研究により明らかにされており、電極間の放電電流密度を前記した $0.2\sim 300\text{mA}/\text{cm}^2$ の範囲とすることにより、均一な放電プラズマを発生して良好な表面処理品の製造結果を得ることができる。

【0036】本発明に使用される基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイト、ポリエーテルエーテルケトン、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、特に限定されるものではないが、連続して処理を行う場合には、板状、フィルム状、パイプ状など長尺型の基材に適している。

【0037】上記基材は、バッチ式で電極又は固体誘電体に固定して設けられてもよいが、生産効率上、連続的に電極上を走行させるのが好ましい。

【0038】本発明に於いて、後述する金属元素含有ガスのみでなく、放電プラズマ発生空間に存在する気体(以下、処理用ガスと呼ぶ)の選択により任意の薄膜の積層が可能である。

【0039】処理用ガスとしては、フッ素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることができる。

【0040】フッ素元素含有化合物としては、特に限定されないが、安全上の観点から、有害ガスであるフッ化

水素を生成しない6フッ化プロピレン (C_3F_6)、8フッ化シクロブタン (C_4F_8)等のフッ素-炭素化合物を用いるのが好ましい。

【0041】又、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を堆積させることもできる。上記親水性基としては、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。又、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性重合膜を堆積が可能である。

【0042】上記モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルコール、アリルアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステルなどが挙げられ、これらの少なくとも1種が使用できる。

【0043】本発明に於いて導入される処理用ガスが、金属元素含有ガスを含むものを使用すると、使用した金属元素の酸化皮膜が基材表面に形成された表面処理品を得ることができる。

【0044】このような金属元素含有ガスを含む雰囲気は放電状態が安定し難く、本発明のパルス化された電界を用いる方法によらないと処理を行うことができない。上記金属としては、例えば、Al、As、Au、B、Bi、Sb、Ca、Cd、Cr、Co、Cu、Fe、Ga、Ge、Hg、Hf、In、Ir、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Po、Pt、Rh、Se、Si、Sn、Ta、Te、Ti、V、W、Y、Zn、Zr等の金属が挙げられ、該金属を含有するガスとしては、金属有機化合物、金属-ハロゲン化合物、金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコキシド等の処理用ガスが挙げられる。

【0045】具体的には、金属がSiである場合を例にとって説明すると、テトラメチルシラン[$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$]、ジメチルシラン[$\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{H}_2$]、テトラエチルシラン[$\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$]等の有機金属化合物；4フッ化珪素 (SiF_4)、4塩化珪素 (SiCl_4)、2塩化珪素 (SiH_2Cl_2)等の金属ハロゲン化合物；モノシラン (SiH_4)、ジシラン (SiH_3SiH_3)、トリシラン ($\text{SiH}_3\text{SiH}_2\text{SiH}_3$)等の金属水素化合物；テトラメトキシシラン[$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$]、テトラエトキシシラン[$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$]等の金属アルコキシド等が挙げられ、必要に応じて、他の金属を含めこれらの少なくとも1種が使用できる。上記の金属含有ガスに於いて、安全性を考慮して、金属アルコキシドや金属ハロゲン化

合物などの常温、大気中で発火、爆発など危険性がないものが好ましく、腐食性、有害ガスの発生点から、金属アルコキシドが好適に使用される。

【0046】上記の金属含有ガスが気体であれば、放電空間にそのまま導入することができるが、液体、固体状であれば、気化装置を経て放電空間に導入すればよい。

【0047】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガス単独の雰囲気よりも、希釈ガスで薄められた雰囲気中で処理を行うことが好ましい。希釈ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられ、これらの少なくとも1種が使用される。又、希釈ガスを用いる場合、処理用ガスの割合は0.01~10体積%であることが好ましい。

【0048】尚、上述したように、雰囲気ガス(処理用ガス)としては電子を多く有する化合物のほうがプラズマ密度を高め高速処理を行う上で有利である。しかし、アルゴン又は窒素が、入手が容易で、安価である点で好適である。

【0049】本発明に於いて、上記対向電極間に、処理用ガスを対向電極又は固体誘電体上に密着して設けられた2枚の基材の間に処理用ガスを連続して導入する。この場合、2枚の基材の間に処理用ガスが導入されるようにガス供給器を設け、該ガス供給器から基材へ向けて連続的に処理用ガスを導入する。

【0050】上記基材は、上述のように連続的に電極上を走行させるのが好ましい。連続して走行させる際、対向上記連続的に導入される処理用ガスの種類は、基材に1種類の薄膜を形成したい場合は、ガス供給器から連続して同種のガスを供給すればよいし、複数の種類の薄膜を形成したい場合は、2台のガス供給器から別種のガスを供給すればよい。

【0051】本発明に於いて、対向電極間に導入する処理用ガスは、公知の方法で導入でき、例えばスリットやノズル状のガス供給器によって処理用ガスを吹き出す方法、基材処理面に対向する電極に所望の方向に処理用ガスを供給する孔を設けてこれを吹き出す方法、ポンプ、ブローア、送風機を用いて電極間に供給・循環する方法等が挙げられる。

【0052】本発明に於いて、基材又は少なくとも1種の薄膜が積層された面に予めプラズマ処理するのも、基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上に好ましい。

【0053】予めプラズマ処理する際の雰囲気は上記基材及び薄膜を著しく劣化させるものでなければ特に限定されないが、経済性及び安全性の観点から、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素ガス等が挙げられ、これらの少なくとも1種が使用される。

【0054】予めプラズマ処理する際の印加電圧は、低すぎると基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なく、高すぎると放電がアーク化するため、プロセス

が安定しないので、アルゴン雰囲気では1~2 kVが好ましく、さらに好ましくは1.2~1.7 kVであり、窒素雰囲気では6~11 kVが好ましく、さらに好ましくは7~8.5 kVである。

【0055】また、プラズマ処理する際の周波数は、低すぎると基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なく、高すぎるとプラズマ密度が高くなり、基材又は薄膜が平滑に削られるため、基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なくなるので、アルゴン雰囲気、又は、窒素雰囲気では1~8 kHzが好ましく、さらに好ましくは2~4 kHzである。

【0056】さらに、プラズマ処理に必要な時間は、短すぎると基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なく、長すぎると、基材又は薄膜が平滑に削られるため、基材と薄膜、又は、薄膜同士の密着性の向上が少なくなるので、アルゴン雰囲気、又は、窒素雰囲気では5~20 secが好ましい。

【0057】(作用) 本発明の表面処理品の製造方法は、少なくとも一方の対向面に固体誘電体が設置された対向電極間に処理用ガスを導入して、大気圧近傍の圧力となし、対向電極間にパルス化された電界を印加することにより、放電プラズマを発生させるとともに、前記対向電極間に設けられた基材をプラズマ処理する表面処理品の製造方法であって、2枚の基材を、それぞれ対峙された対向電極又は固体誘電体に密着させて、2枚の基材の間に処理用ガスを連続して導入するものであるから、処理用ガスが対向電極間に導入されて、大気圧近傍の圧力となされた状態で、パルス化された電界を印加して、安定化した高密度プラズマを発生させると同時に、対向電極に所定のパルス電界が印加されることにより、前記処理用ガスに依存した放電プラズマが発生し、この放電プラズマ中に設けられた2枚の基材に薄膜が形成される。

【0058】又、常圧でプラズマ処理を行うことができるので、装置内は大気圧近傍の圧力下で処理が行われる。基材の導入口、排出口は、気体の漏れを許容しうる程度の機密状態にシールされていれば良く、真空系で行う処理のような大がかりな排気装置は必要としない。従って、基材の供給、基材の変更、ガス組成の変更が自由にでき、各種の表面処理品の製造を経済的に行うことができる。

【0059】さらに、上記パルス化された電界の電圧立ち上がり時間が100 μ s以下、電界強度が1~100 kV/cmとすることにより、プラズマ発生空間中に存在する気体分子が、効率よく励起するとともに、アーク放電が発生することなしに、短時間の間に薄膜を形成することができる。

【0060】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を図面を参照しつつ詳しく説明する。図3は本発明の表面処理

品の製造方法に使用される装置の一例を示す模式図である。図3に示される様に、本発明に使用される装置は、主として、高電圧パルス電源部10、11、放電プラズマ処理装置20、21、巻出ロール80、81、及び引取ロール82、83から構成され、各放電プラズマ処理装置20、21は、平行平板型の対向電極(上部電極30、31、下部電極40、41)、処理用ガス供給部50、51、固体誘電体60、61、62、63、処理用ガス排出部70、71から構成されている。

【0061】又、固体誘電体は60、61が上部電極30、31に、62、63が下部電極40、41に装着されている。

【0062】各種の処理用ガス90、91は、放電プラズマ処理装置20、21の対向電極(即ち30/40、31/41)間に大気圧近傍の圧力下で、目的に応じて、任意の種類が選択されて導入され、各電極に上述の条件によるパルス化された電界が印加されて、処理用ガスの種類に応じた放電プラズマが発生させられ、これに上部電極30、31の固体誘電体60、61に基材12が、下部電極40、41の固体誘電体62、63に基材13がそれぞれ密着させられて、各種の薄膜が基材12の下面及び基材13の上面にそれぞれ堆積される。

【0063】各放電プラズマ処理装置20、21に導入される処理用ガス90、91の種類は、前記したように、目的により異なり、同種であっても、異種であっても構わない。

【0064】各放電プラズマ処理装置20、21には、隣接して加熱・冷却装置84、85が設けられ、基材12、13を所望の温度にできるようになっている。無論、放電プラズマ処理装置20、21に加熱・冷却機構を組み込み、温度制御可能としても構わない。

【0065】放電プラズマ処理装置20、21はシール機構52、53、54、55によりシールされており、真空ポンプPにより放電プラズマ処理装置20、21内を略真空状態に減圧状態にした後処理用ガス90、91を供給する。

【0066】処理用ガス供給部50、51から供給され、対向電極(即ち30/40、31/41)間中に存在するガスは基材12、13間で層流を形成し、その流速が基材の処理幅にわたってほぼ均一であるのが好ましい。

【0067】図4は処理用ガス供給部50、51の一例を示し、(A)はその断面図、(B)はそのA-A断面図である。

【0068】直方形状の処理用ガス供給部50の長手方向の一端部に、ガス供給管Gが接続されるガス導入口56が設けられるとともに、長手方向に2つの室が設けられ、第1室57にはガス導入方向に対向するように第1室57の対角線上に斜板14を設けられることにより、ガス導入口56から遠ざかる程狭くなる区画を形成し、

ガス導入口56から導入された反応ガスを乱流化し、その区画内での密度を略均一化させてその流速を略一様なものとすると同時に、その方向を偏向させた後、第1室57の縁部近傍に設けた一様な多数の小孔群15からガスを整流して吹き出す構造を有している。

【0069】その小孔群15から出たガスが導入される第2室58を設けられ、その第2室58内には、一端に一様な隙間23を有する仕切り板24を配置するとともに、縁部近傍に一様な幅のスリット25を形成して、第1室57の小孔群15から出たガスが仕切り板24を回り込んでスリット25から層流となって放電空間に吹き出すように構成されている。これにより、小孔群15から出たガスの流れが平均化される。

【0070】なお、図3に示すように、高電圧パルス電源10、11は、各放電プラズマ処理装置の個々に独立した電源を使用しているが、共通の電源を用いてもよい。

【0071】また、図3において放電プラズマ処理装置20、21のみ減圧にし、処理ガスで置換する例を示したが、巻出ロール80、81、引取ロール82、83、加熱・冷却装置84、85全てを減圧にし、処理ガスで置換してもよい。

【0072】また、図3において基材12、13を別々の巻出ロール80、81より供給する例を示したが、巻出ロールを共通とし、放電プラズマ処理装置に導入する前に切断手段を設け、必要幅に切断した上で、対向電極（又は固体誘電体）の対向面にそれぞれ密着するように供給してもよい。

【0073】

【実施例】以下、実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明する。尚、以下の実施例では、高電圧パルス電源部10、11として（ハイデン研究所社製、半導体素子：1XYS社製、型番IXBH40N160-627G）を用いた。

【0074】図3に示した装置に於いて、処理用ガス供給部50、51として、図4に示したスリット状のガス吹き出し口を有するものを用い、表面処理品の製造装置とした。尚、放電プラズマ処理装置の上部電極30、31、下部電極40、41は、共に、幅350×長さ150mmのSUS304製の平行平板型電極で、対向面に厚さ1.5mmの酸化アルミニウム皮膜を溶射法でコーティングしたものを用いた。

【0075】基材12、13は、厚み50μm、幅300mmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ社製、商品名「ルミラーT50」）を使用し、2箇所の巻出ロール80、81から、上部電極30、31の固体誘電体60、61と、下部電極40、41の固体誘電体62、63に密着させ、連続的に上下とも0.5m/minで走行させながら、供給した。

【0076】次いで真空ポンプPで放電プラズマ処理装

置20、21内を0.1 Torrにした後、処理用ガス供給部50から0.5体積%のテトライソプロポキシチタネートを含むアルゴンガス、処理用ガス供給部51から0.5体積%のテトラエトキシシランと20体積%の酸素ガスを含む窒素ガスを、共に15SLMで供給し、略大気圧とした。

【0077】次いで、上部電極30、31の固体誘電体60、61と、下部電極40、41の固体誘電体62、63間に、印加電圧4kV、周波数6kHz、パルス電圧波形：図1（A）、立ち上がり時間5μs、パルス幅20μs、放電時間20秒でプラズマ処理を行った。

【0078】この結果、基材12、13の表面にTiO₂膜とSiO₂膜が形成された表面処理品14、15を得た。

【0079】得られた表面処理品14、15の薄膜の屈折率、及び、膜厚をエリプソメーター（溝尻光学工業所社製、型式「BVA-36VW」）を用いて測定した。さらに、表面処理品14、15を任意にA4版に切断し、光干渉式自動膜厚測定装置（ナノメトリックスジャパン社製、型式「M-5100」）を用いて5mm間隔に各薄膜の膜厚均一性を測定した。

【0080】その結果、表面処理品14、15に形成されたTiO₂膜は、屈折率2.13、膜厚95nmであり膜厚分布（R）は±3%であった。また、SiO₂膜は、屈折率1.44、膜厚128nmであり膜厚分布（R）は±3%であった。

【0081】次いで、得られた表面処理品14、15の反射率を、分光光度計（日立製作所社製、型式「U-3000%」）で測定したところ、可視光線平均（波長400～700nm）反射率は共に0.2%であり、ポリエチレンテレフタレートフィルム（7%）に比べて大幅に反射防止機能が付与された。また、処理面積は表面処理品14、15共に9m²/hrであり、処理効率が、片面側のみの電極に基材を密着させた場合の2倍となった。

【0082】

【発明の効果】本発明の表面処理品の製造方法は、上述のように構成されているので、大気圧近傍の圧力の下で、且つ、過大な設備投資を必要とせず、薄膜と基材との密着性に優れた表面処理品を効率よく製造し、又、プラズマ処理による堆積物が少なくすむ。従って、本発明の製造方法を用いて、反射防止膜、光選択透過膜、赤外線反射膜、帯電防止膜、電磁波シールド膜、半導体デバイス材料など各種機能膜の製造に利用できる。

【0083】又、本発明の積層膜の連続製造装置は、従来の様に、減圧系にする必要がないので、大型の排気装置が不要であり、原料や製品の搬入・搬出が容易となるので、生産操作性、生産設備の経済性の点から、極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】パルス電界の例を示す電圧波形図である。

【図2】パルス継続時間の説明図である。

【図3】本発明の表面処理品の製造方法に使用される装置の一例を示す模式図である。

【図4】処理用ガス供給部の一例を示し、(A)はその断面図、(B)はそのA-A断面図である。

【符号の説明】

10、11 高電圧パルス電源部

12、13 基材

14、15 表面処理品

20、21 放電プラズマ処理装置

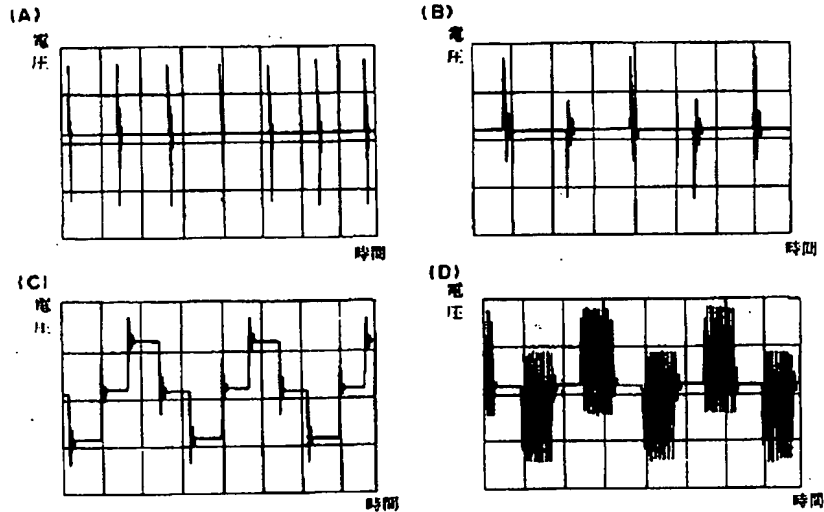
30、31 上部電極

40、41 下部電極

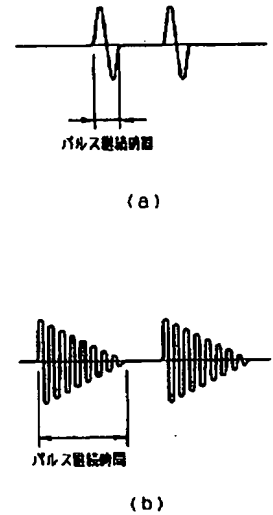
60、61、62、63 固体誘電体

90、91 処理用ガス

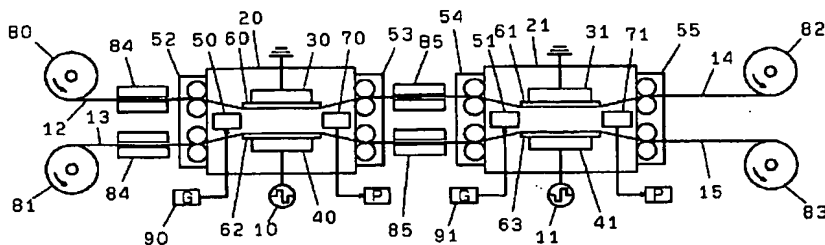
【図1】



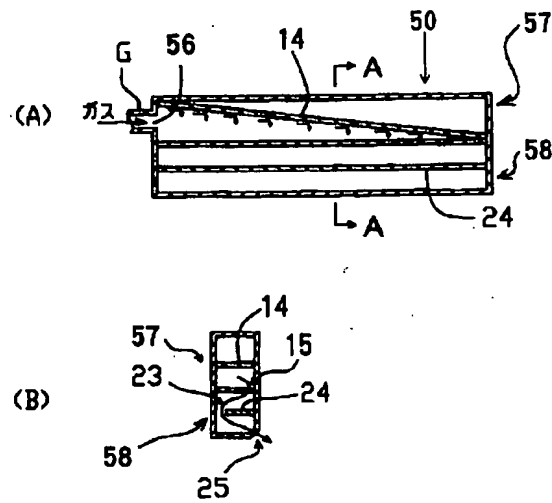
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F073 AA28 BA15 BA24 BB01 CA01
 CA06 CA07 CA08 CA69
 4K030 AA06 AA09 AA11 AA16 AA18
 BA42 BA44 BA46 BB13 CA07
 CA12 FA03 GA14 JA09 JA11
 JA16 KA14 KA30 KA47 LA11